

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-183879

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/12	K J G		C 0 8 L 27/12	K J G
C 0 8 K 3/22			C 0 8 K 3/22	
5/13	K J J		5/13	K J J
5/14			5/14	
5/16	K J K		5/16	K J K
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-352243

(22) 出願日 平成7年(1995)12月28日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 小林 豊

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 森川 明彦

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 フッ素ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 混練り温度に対する加硫挙動の安定性が良好で、機械的特性の良好なフッ素ゴム組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) フッ素ゴム100重量部に対し、
 (B) 有機4級アンモニウム硫酸水素塩および/または1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセンから誘導される塩0. 1~10重量部、(C) 金属酸化物および/または金属水酸化物0. 5~30重量部、
 (D) 有機過酸化物0. 5~20重量部、(E) 多官能性化合物0. 5~20重量部、ならびに (F) 電子吸引性置換基を有するフェノール化合物0. 1~20重量部、を含有してなるフッ素ゴム組成物。

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09183879 A**

(43) Date of publication of application: **15.07.97**

(51) Int. Cl

C08L 27/12

C08K 3/22

C08K 5/13

C08K 5/14

C08K 5/16

(21) Application number: **07352243**

(22) Date of filing: **28.12.95**

(71) Applicant: **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**

(72) Inventor: **KOBAYASHI YUTAKA
MORIKAWA AKIHIKO**

(54) FLUORORUBBER COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluororubber composition containing a fluororubber, an organic quaternary ammonium bisulfate salt, etc., at specific ratios, exhibiting a vulcanization behavior stable to kneading temperature, having excellent heat-resistance, oil resistance, weather resistance and compression set resistance and useful for radiator, etc.

SOLUTION: This fluororubber composition is composed of (A) 100 pts.wt. of a fluororubber such as a tetrafluoroethylene-vinylidene fluoride-propylene terpolymer, (B) 0.1-10 pts.wt. of an organic quaternary ammonium bisulfate salt and/or a salt derived from 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene, (C) 0.5-30 pts.wt. of a metal oxide and/or metal hydroxide such as magnesium

oxide, (D) 0.5-20 pts.wt. of an organic peroxide such as benzoyl peroxide, (E) 0.5-20 pts.wt. of a polyfunctional compound such as triallyl isocyanurate and (F) 0.1-20 pts.wt. of a phenolic compound having an electron-attracting substituent such as nitrile group.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フッ素ゴム100重量部に対し、
(B) 有機4級アンモニウム硫酸水素塩および/または1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセンから誘導される塩0. 1~10重量部、(C) 金属酸化物および/または金属水酸化物0. 5~30重量部、
(D) 有機過酸化物0. 5~20重量部、(E) 多官能性化合物0. 5~20重量部、ならびに(F) 電子吸引性置換基を有するフェノール化合物0. 1~20重量部を含有してなるフッ素ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素ゴム組成物に関し、さらに詳細には加硫性の改善された新規なフッ素ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素ゴムは、優れた耐熱性、耐油性、耐薬品性などを有することから、自動車部品などを中心に各種の工業分野で広く用いられている。特に、近年のエンジンの高出力化から生じるエンジン温度の上昇により、より耐熱性の高いフッ素ゴム材料が要求されている。この要求を満たす材料として、有機過酸化物加硫タイプのフッ素ゴム組成物が、これらの要求を満たす材料として注目されている。例えば、特開平1-198654号公報では、(a) 含フッ素弾性共重合体に、(b) 有機過酸化物、(c) 多官能性化合物、(d) 2価の金属水酸化物および/または2価の金属酸化物、(e) 有機塩基からなるフッ素ゴム加硫用組成物が提案されている。しかしながら、この組成物は、スコッチ安定性が劣り、またロール、バンバリーミキサーなどで混練りする際に、混練り温度が高いと加硫トルクが低下し、さらに圧縮永久歪が大きくなるという問題がある。

【0003】また、特開平7-179704号公報には、(A) フッ化ビニリデンとエチレン性不飽和炭化水素からなるフッ素ゴム、(B) 有機過酸化物、(C) 2価の金属水酸化物または2価の金属酸化物、(D) 有機塩基、および(E) フェノール系化合物または芳香族アミン系化合物からなるフッ素ゴム組成物が提案されているが、その効果は充分なものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、スコッチ安定性および混練り温度に対する加硫挙動の安定性が良好で、機械的特性の良好なフッ素ゴム組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) フッ素ゴム100重量部に対し、(B) 有機4級アンモニウム硫酸水素塩および/または1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセンから誘導される塩0.

1~10重量部、(C) 金属酸化物および/または金属水酸化物0. 5~30重量部、(D) 有機過酸化物0. 5~20重量部、(E) 多官能性化合物0. 5~20重量部、ならびに(F) 電子吸引性置換基を有するフェノール化合物0. 1~20重量部を含有してなるフッ素ゴム組成物を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の特徴は、フッ素ゴムに、加硫促進剤として有機4級アンモニウム硫酸水素塩および/または1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセンから誘導される塩と、有機過酸化物および多官能性化合物、金属酸化物および/または金属水酸化物、ならびに電子吸引性置換基を有するフェノール化合物を配合した点にある。

【0007】(A) 成分のフッ素ゴムは、フッ化ビニリデン、およびこれと共重合可能な少なくとも1種のエチレン性不飽和単量体を共重合して得られる共重合体である。ここで、エチレン性不飽和単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルフルオリド、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニリデン)、プロピレンなどを挙げることができる。

【0008】(A) フッ素ゴムの具体例としては、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン-プロピレン三元共重合体、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン三元共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などが挙げられ、特にテトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン-プロピレン三元共重合体が好ましい。テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン-プロピレン三元共重合体において、各単量体の好ましい範囲は、フッ化ビニリデン単位が2~70モル%、テトラフルオロエチレン単位が20~60モル%、プロピレン単位が20~60モル%(ただし、フッ化ビニリデン単位+テトラフルオロエチレン単位+プロピレン単位=100モル%)である。さらに好ましい範囲は、フッ化ビニリデン単位が3~60モル%、テトラフルオロエチレン単位が20~60モル%、プロピレン単位が20~60モル%である。

【0009】これらの(A) フッ素ゴムは、単独で、または2種以上混合して用いられる。また、これらフッ素ゴムの分子量や分子量分布は特に制限されるものではなく、用途や成形条件などに応じ、適宜、選択される。これらの(A) フッ素ゴムの製造には、例えば乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合などの従来公知の重合方法が好ましく採用される。

【0010】本発明において用いられる(B) 成分は、加硫時にフッ素ゴムから脱フッ化水素反応を促進し、加硫を円滑に行わせる作用を有する。この(B) 成分は、有機4級アンモニウム硫酸水素塩および/または1, 8

ージアザピシクロ〔5. 4. 0〕ー7ーウンデセンから誘導される塩であり、その具体例は、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、硫酸水素トリオクチルメチルアンモニウム、硫酸水素ベンジルトリメチルアンモニウム、硫酸水素1, 8ージアザピシクロ〔5. 4. 0〕ー7ーウンデセニウムクロライド、硫酸水素1, 8ージアザピシクロ〔5. 4. 0〕ー7ーウンデセニウムブロマイド、8ーメチルー1, 8ージアザピシクロ〔5. 4. 0〕ー7ーウンデニウムクロライド、8ーメチルー1, 8ージアザピシクロ〔5. 4. 0〕ー7ーウンデセニウムブロマイド、1, 8ージアザピシクロ〔5. 4. 0〕ー7ーウンデセンのpートルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0011】(B)成分の使用量は、(A)フッ素ゴム100重量部に対し、0. 1~10重量部、好ましくは0. 2~7重量部、さらに好ましくは0. 5~5重量部である。0. 1重量部未満では、十分な加硫密度および物性が得られず、一方10重量部を超えると、スコッチ現像性などの成形加工性に悪影響を及ぼすとともに、耐薬品性などの加硫物の特性を低下させる。

【0012】本発明に用いられる(C)金属酸化物および/または金属水酸化物は、フッ素ゴムの加硫時に受酸剤として用いられるもので、ポリオール加硫時において使用される従来公知の化合物はすべて使用可能である。

(C)成分の具体例としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉛、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられ、これらの化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0013】(C)成分の使用量は、(A)フッ素ゴム100重量部に対し、0. 5~30重量部、好ましくは1~25重量部、さらに好ましくは2~10重量部である。0. 5重量部未満では、十分な加硫密度および物性が得られず、一方30重量部を超えると、強度が低下する。

【0014】本発明に用いられる(D)有機過酸化物は、加硫剤として用いられ、(ーOーOー)結合を持つ有機化合物である。(D)有機過酸化物の具体例としては、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5ージメチルー2, 5ージ(tーブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5ージメチルー2, 5ージ(tーブチルパーオキシ)ヘキシンー3, ジー(tーブチルパーオキシ)ーmージーイソプロピルベンゼン、1, 1ービス(tーブチルパーオキシ)ー3, 3, 5ートリメチルシクロヘキサン、 α , α' ービス(tーブチルパーオキシ)ーpージイソプロピルベンゼン、ジーtーブチルパーオキシド、tーブチルパーオキシベンゾエート、2, 4ージクロルベンゾイルパーオキシド、pークロルベンゾイルパーオキシドなどが挙げられ、これらの

有機過酸化物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0015】(D)成分の使用量は、(A)フッ素ゴム100重量部に対し、0. 5~20重量部、好ましくは1~10重量部、さらに好ましくは1~5重量部である。0. 5重量部未満では、十分な加硫密度および物性が得られず、一方20重量部を超えると、破断伸びなどの物性が低下する。

【0016】本発明に用いられる(E)多官能性化合物は、加硫助剤として用いられ、多アリル化合物、メタクリレート化合物、ジビニル化合物、ビスマレイミド化合物、オキシム化合物などが挙げられる。(E)多官能性化合物の具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、N, N'ーmーフェニレンビスマレイミド、エチレングリコールジメタアクリレート、1, 3ーブタンジオールジメタアクリレート、1, 4ーブタンジオールジメタアクリレート、1, 6ーヘキサジオール・ジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、1, 4ーブタンジオールジアクリレート、1, 6ーヘキサジオールジアクリレート、2, 2'ービス(4ーメタクリロイルジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジビニルベンゼン、N, N'ーメチレンビスアクリルアミド、pーキノンジオキシム、p, p'ージベンゾイルキノンジオキシム、トリアジンジオール、トリアリルシアヌレート、ビスマレイミドなどが挙げられ、好ましくはトリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、N, N'ーmーフェニレンビスマレイミドである。これらの

(E)多官能性化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0017】(E)成分の使用量は、(A)フッ素ゴム100重量部に対し、0. 5~20重量部、好ましくは1~10重量部、さらに好ましくは1~8重量部である。0. 5重量部未満では、十分な加硫密度および物性が得られず、一方20重量部を超えると、伸びなどの加硫物性が低下する。

【0018】本発明に用いられる(F)電子吸引性置換基を有するフェノール化合物の電子吸引性置換基としては、ニトリル基、カルボキシル基、ニトロ基、カルボニル基、ハロゲン基、フェニル基、およびこれらの一部を他の基で置換した基が挙げられる。この電子吸引性置換基の位置は、フェノール化合物の水酸基に対して、オルト位、パラ位にあるものが好ましい。また、フェノールの芳香環に、電子吸引性置換基以外の置換基を含まない方が好ましい。具体的な(F)電子吸引性置換基を有するフェノール化合物としては、oーフェニルフェノール、pーフェニルフェノール、pーヒドロキシ安息香酸エチル、pーヒドロキシ安息香酸イソブチル、pーヒド

ロキシ安息香酸イソプロピルなどが挙げられる。これらの(F)化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0019】(F)成分の使用量は、(A)フッ素ゴム100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは0.1~5重量部である。

【0020】本発明のフッ素ゴム組成物には、必要に応じて、他の成分、多カーボンブラック、シリカ、クレイ、ケイソウ土、炭酸カルシウム、フッ化カルシウム、硫酸バリウムなどの充填剤や補強剤、加工助剤、内部離型剤、接着促進剤、可塑剤、着色剤などを配合することが可能である。また、天然ゴムや他の合成ゴム、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂などをブレンドすることも可能である。

【0021】本発明のフッ素ゴム組成物は、上記各成分をロールやニーダーなどの通常のゴムの混練り装置により均一に混合することにより得られる。このようにして得られるフッ素ゴム組成物は、例えばプレス成形、射出成形、トランスファ成形などの金型を用い、通常の成形と全く同様にして成形することが可能である。

【0022】また、本発明のフッ素ゴム組成物は、例えば押し出し成形、カレンダー成形、溶剤に溶かしてからコーティングやディップ成形などの、通常のゴムの成形方法により、加硫、成形することも可能である。加硫条件は、成形しようとするものの形状や条件により適宜決められるが、通常、100~400℃で数秒~24時間の範囲である。また、得られる加硫物の特性を安定化させるために、二次加硫を行ってもよい。この二次加硫の条件は、通常、150~300℃で30分~48時間程度である。

【0023】本発明のフッ素ゴム組成物を加硫した加硫物は、優れた耐熱性、耐油性、耐候性、圧縮永久歪、耐圧縮荷重性を有しており、一般工業、電気、化学分野への利用が可能である。

【0024】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例における加硫物挙動、引張試験、圧縮永久歪試験、およびコンパウンドの熱安定性は、次のようにして求めた。

【0025】加硫物挙動

日合商事(株)製、JSRキュラストメータV型を用い、170℃、振幅1度で測定した。

引張試験、圧縮永久歪試験

JIS K6301に準拠して測定した。

コンパウンドの熱安定性

* ムーニー粘度を121℃において、予熱1分、測定4分(M_{L14}、121℃)、および測定10分(M_{L10}、121℃)の差より判断した。

【0026】さらに、実施例および比較例に用いた各成分は、次のとおりである。

フッ素ゴム

乳化重合法により得られてなる、テトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン/プロピレン(モル比)=53/5/42、固有粘度[η]=0.55のフッ素ゴム

10 MT

旭カーボン(株)製、旭サーマル

MgO#150

協和マグ(株)製、酸化マグネシウム

【0027】カルビット

近江化学(株)製、水酸化カルシウム

TAIC

トリアリルイソシアヌレート

TBAHS

硫酸水素テトラブチルアンモニウム

20 パーカドックス14

化薬アクゾ(株)製、ジ-tert-ブチルパーオキシジ-イソプロピルベンゼン

【0028】実施例1~3、比較例1~2

表1~2に示す、コンパウンド(I)の組成を、設定温度60℃のハーケレオコードミキサー(内容量300cc)を用い、回転数300rpmで5分間混練りした。次いで、得られたコンパウンド(I)に対し、表1~2に示すコンパウンド(II)の組成を50℃および80℃に設定した4インチロールで5分間混練りし、コンパウンド(II)の組成物を得た。このコンパウンド(II)の組成物を用い、2mm厚シートおよび圧縮永久歪測定用試験片を、圧力100kg/cm²、温度170℃で20分間、加硫したのち、200℃で4時間加硫したものを試験片とし、各種測定に供した。結果を表1~2に示す。

【0029】表1~2から明らかなように、実施例1~3は、コンパウンド(II)の混練り温度を50℃から80℃に上昇させても、有効加硫トルクの減少が見られず、圧縮永久歪、機械的特性の悪化もなく、安定であり、またコンパウンドの熱安定性も良好である。これに対し、比較例1は、フェノール化合物のp-位の置換基が電子供与性のメトキシ基であるため、コンパウンドの熱安定性が劣る。また、比較例2では、ビスフェノール化合物であるため、混練り温度を50℃から80℃に上昇させた場合、有効加硫トルクの低下、圧縮永久歪の悪化が起り、好ましくないことが分かる。

【0030】

【表1】

	実施例 1		実施例 2		実施例 3	
モノヒドロキシ化合物種類	p-フェニルフェノール		o-フェニルフェノール		p-ヒドロキシ安息香酸メチル	
コンパウンド (I) 組成 (部)						
フッ素ゴム	100	100	100	100	100	100
MT	25	25	25	25	25	25
MgO #150	3	3	3	3	3	3
ビスフェノールA	-	-	-	-	-	-
p-メトキシフェノール	-	-	-	-	-	-
p-フェニルフェノール	0.9	0.9	-	-	-	-
o-フェニルフェノール	-	-	0.9	0.9	-	-
p-ヒドロキシ安息香酸メチル	-	-	-	-	0.8	0.8
コンパウンド (II) 組成 (部)						
コンパウンド (I)	128.9	128.9	128.9	128.9	128.8	128.8
カルビット	6	6	6	6	6	6
TALC	3	3	3	3	3	3
TBAHS	1	1	1	1	1	1
パーカドックス14	1	1	1	1	1	1
合計部数	139.9	139.9	139.9	139.9	139.8	139.8
コンパウンド (II) 混練り条件						
機種	4 イン チロー ル	4 イン チロー ル	4 イン チロー ル	4 イン チロー ル	4 イン チロー ル	4 イン チロー ル
表面設定温度 (°C)	50	80	50	80	50	80
混練り時間 (分)	5	5	5	5	5	5
ムーニー粘度 (ML ₁₊₄ 、121°C)	61	68	58	63	64	68
(ML ₁₊₄ 、121°C)	59	66	54	60	59	61
加硫挙動 (170°C)						
t'。(10) (分)	1.85	1.42	1.54	1.57	1.47	1.68
t'。(90) (分)	9.67	9.57	9.59	9.58	11.67	11.54
M _L (dN-m)	1.3	1.6	1.2	1.5	1.5	1.6
M _H (dN-m)	12.6	13.4	12.1	12.1	8.0	8.8
M _H - M _L (dN-m)	11.3	11.8	10.9	10.6	6.5	7.2
引張試験						
M ₁₀₀ (MPa)	6.1	6.6	5.9	5.5	4.4	4.1
T ₅ (MPa)	16.1	15.5	16.4	15.4	11.4	11.9
E ₅ (%)	250	240	260	270	390	360
圧縮永久歪試験 (%) (175°C×70時間)						
CS (%)	29	23	30	24	47	39

【0031】

【表2】

	比較例 1		比較例 2	
モノヒドロキシ化合物種類	ビスフェノール A		p-メトキシフェノール	
コンパウンド (I) 組成 (部)				
フッ素ゴム	100	100	100	100
MT	25	25	25	25
MgO #150	3	3	3	3
ビスフェノール A	0.6	0.6	-	-
p-メトキシフェノール	-	-	0.7	0.7
p-フェニルフェノール	-	-	-	-
o-フェニルフェノール	-	-	-	-
p-ヒドロキシ安息香酸メチル	-	-	-	-
コンパウンド (II) 組成 (部)				
コンパウンド (I)	128.6	128.6	128.7	128.7
カルビット	6	6	6	6
TAIC	3	3	3	3
TBAHS	1	1	1	1
パーカドックス 14	1	1	1	1
合計部数	139.6	139.6	139.7	139.7
コンパウンド (II) 混練り条件				
機種	4 インチロール	4 インチロール	4 インチロール	4 インチロール
表面設定温度 (°C)	50	80	50	80
混練り時間 (分)	5	5	5	5
ムーニー粘度 (ML ₁₊₁ , 121°C)	66	89	61	67
(ML ₁₊₁ , 121°C)	80	130	61	67
加硫挙動 (170°C)				
t' ₉₀ (10) (分)	1.71	1.97	1.14	1.28
t' ₉₀ (90) (分)	8.98	11.85	9.42	9.94
M _L (dN-m)	1.5	1.8	1.5	2.3
M _H (dN-m)	17.4	10.6	14.1	15.2
M _H - M _L (dN-m)	15.9	9.0	12.6	12.9
引張試験				
M ₁₀₀ (MPa)	8.5	5.5	7.6	8.8
T _B (MPa)	17.7	13.7	17.4	17.7
E _B (%)	200	230	220	200
圧縮永久歪試験 (%) (175°C×70時間)				
CS (%)	17	40	25	22

【0032】

【発明の効果】本発明のフッ素ゴム組成物は、混練り温度に対する加硫挙動の安定性が良好で、機械的特性が良好であり、自動車のラジエーター、エンジン廻りのオーリング、ガスケット、チューブ、ホースなどに有用である。